

07.12.00
571

R E P U B L I Q U E F R A N C A I S E

FR 00 / 01508



FR 00/1508

REC'D 13 JUL 2000	
WIPO	PCT

BREVET D'INVENTION

09/980216

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 JUIN 2000

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **1 JUIN 1999**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9906874**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 INPI PARIS**
DATE DE DÉPÔT **01 JUIN 1999**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Philippe DUBRUC
RHODIA SERVICES
Direction de la Propriété Industrielle
25, Quai Paul Doumer
92408 Courbevoie Cédex

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale

☐ brevet d'invention

Établissement du rapport de recherche

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Nouveaux fluorosulfures ou oxyfluorosulfures de terres rares, leurs procédés de préparation et leur utilisation comme pigment colorant

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN **6 4 2 0 1 4 5 2 6** code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

RHODIA CHIMIE

Forme juridique

Nationalité (s) **Française**

Adresse (s) complète (s)

25, quai Paul Doumer
92408 Courbevoie

Pays

France

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

Philippe DUBRUC

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

R 99056

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 06874

TITRE DE L'INVENTION :

~~NOUVEAUX FLUOROSULFURES OU OXYFLUOROSULFURES DE TERRES RARES, LEURS PROCEDES
DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION COMME PIGMENT COLORANT~~

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

RHODIA CHIMIE
25, quai Paul Doumer
92408 Courbevoie
France

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

DEMOURGUES Alain domicilié 6, allée du Pin Parasol - 33600 Pessac (France)

LARONZE Hervé domicilié Appartement 10, 8-10 avenue Gabriel Péri
87000 Limoges (France)

MACAUDIERE Pierre domicilié 9, rue de l'Eglise - 92600 Asnières-sur-Seine
(France)

TRESSAUD Alain domicilié 28, rue des Poilus- 33600 Pessac (France)

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Courbevoie. le 13 septembre 1999

Philippe DUBRUC

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
4, 5	/	/	/	10-12-99	14 JAN. 2000 J H

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

**NOUVEAUX FLUOROSULFURES OU OXYFLUOROSULFURES DE TERRES
RARES, LEURS PROCEDES DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION COMME
PIGMENT COLORANT**

5

RHODIA CHIMIE

10 La présente invention concerne de nouveaux fluorosulfures de terres rares et de nouveaux oxyfluorosulfures de terres rares, leurs procédés de préparation et leur utilisation comme pigment colorant notamment.

15 Les pigments minéraux de coloration sont déjà largement utilisés dans de nombreuses industries notamment dans celles des peintures, des matières plastiques et des céramiques. Dans de telles applications, les propriétés que sont, entre autres, la stabilité thermique et/ou chimique, la dispersabilité (aptitude du produit à se disperser correctement dans un milieu donné), la couleur intrinsèque, le pouvoir de coloration et le pouvoir opacifiant, constituent autant de critères particulièrement importants à prendre en considération dans le choix d'un pigment convenable.

20 Malheureusement, le problème est que la plupart des pigments minéraux qui conviennent pour des applications telles que ci-dessus et qui sont effectivement utilisés à ce jour à l'échelle industrielle, font généralement appel à des métaux (cadmium, plomb, chrome, cobalt notamment) dont l'emploi devient de plus en plus sévèrement réglementé, voire interdit, par les législations de nombreux pays, compte tenu en eff t

25 de leur toxicité réputée très élevée. On peut ainsi plus particulièrement citer, à titre d'exemples non limitatifs, le cas des pigments rouges à base de séléniure de cadmium et/ou de sulfoséléniure de cadmium, et pour lesquels des substituts à base de sulfures de terres rares ont déjà été proposés par la Demanderesse. Des compositions à base de sesquisulfures de terre rare et d'éléments alcalins ont ainsi été décrits dans EP-A-

30 545746. Ces compositions se sont avérées être des substituts particulièrement intéressants.

Toutefois, le besoin s'est fait sentir de disposer d'une gamme encore plus large de produits de qualité pigmentaire.

35 L'objet de l'invention est donc de fournir de nouveaux produits du type fluorosulfures de terres rares.

Dans ce but, selon un premier mode de réalisation, le fluorosulfure de terre rare de l'invention répond à la formule LnSF dans laquelle Ln désigne une terre rare et il est caractérisé en ce qu'il présente une taille moyenne de particule d'au plus 5 μm .

Selon un second mode de réalisation, le fluorosulfure de l'invention est un fluorosulfure mixte de terres rares de formule $(Ln, Ln')SF$ dans laquelle Ln et Ln' désignent deux terres rares et il est caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une solution solide.

5 L'invention concerne aussi, selon un troisième mode de réalisation, un fluorosulfure de terre rare qui, selon une première variante, est caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément alcalin et en ce qu'il présente une structure de type $LnSF$, quadratique, groupe d'espace $P4/nmm$, Ln désignant une terre rare choisie dans le groupe comprenant l'yttrium et les terres rares comprises entre le lanthane et l'erbium
10 inclus. Selon une seconde variante de ce troisième mode de réalisation, le fluorosulfure de terre rare est caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément alcalin et en ce qu'il présente une structure hexagonale groupe d'espace $P6_322$, la terre rare appartenant au groupe des terres rares comprises entre l'holmium et le lutécium inclus en incluant aussi l'yttrium.

15 Par ailleurs, selon un quatrième mode de réalisation, le fluorosulfure de terre rare de l'invention répond à la formule $Ln_2AF_4S_2$ dans laquelle Ln désigne au moins une terre rare et A au moins un alcalino-terreux.

Enfin, l'invention concerne aussi un oxyfluorosulfure de terre rare, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $Ln_3S_2F_3O$ dans laquelle Ln représente au moins une terre
20 rare trivalente.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Il est tout d'abord précisé ici et pour l'ensemble de la description, sauf indication
25 contraire, que par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

On précise aussi que les fluorosulfures de l'invention sont des produits fluorés massiques, c'est à dire que le fluor est présent dans l'intégralité ou toute la masse des
30 produits et non pas uniquement ou essentiellement à la surface de ceux-ci.

Le premier mode de réalisation de l'invention va maintenant être décrit.

Comme indiqué plus haut, le produit selon ce premier mode est un fluorosulfure de formule $LnSF$. Ln , la terre rare peut être plus particulièrement le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium ou le gadolinium. La caractéristique principale
35 de ce produit est sa granulométrie. La taille moyenne des particules (d_{50}) est d'au plus $5\mu m$, plus particulièrement d'au plus $2\mu m$. La taille moyenne est la valeur obtenue en mettant en œuvre la technique de diffraction laser avec un appareil de type Coulter LS 230 sur un produit ayant subi une désagglomération dans des conditions douces.

Ce produit peut être soit de structure quadratique $P4/nmm$ dans le cas d'une terre rare du groupe allant du lanthane à l'erbium en incluant l'yttrium, soit de structure hexagonale $P6_322$ dans le cas d'une terre rare du groupe allant de l'holmium au lutécium en incluant l'yttrium.

- 5 Le procédé de préparation du produit selon le premier mode de réalisation va maintenant être décrit.

Le procédé est caractérisé en ce qu'on fait réagir un oxyfluorure de terre rare de formule $LnOF$ avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.

- 10 L'oxyfluorure de terre rare peut être obtenu par réaction de l'oxyde de terre rare avec le fluorure de la même terre rare, généralement vers $800^{\circ}C$, sous une atmosphère inerte. La montée en température se fait par exemple à une vitesse de $1^{\circ}C/mn$ et le maintien en palier peut durer 48 heures. Si nécessaire, le produit est broyé à une granulométrie au plus égale à celle du produit sulfuré que l'on cherche à obtenir.

- 15 Généralement, le mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone est mis en œuvre avec un gaz inerte comme l'argon ou l'azote. Les proportions respectives de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone peuvent être quelconques. Généralement, la pression partielle de ces gaz est comprise entre $0,1 \cdot 10^5 Pa$ et $1 \cdot 10^5 Pa$.

- 20 On effectue habituellement la réaction à une température comprise entre $500^{\circ}C$ et $1200^{\circ}C$, de préférence entre $700^{\circ}C$ et $850^{\circ}C$. La durée de la réaction correspond au temps nécessaire pour l'obtention du fluorosulfure désiré et cette durée est d'autant plus courte que la température est élevée.

- 25 Le produit obtenu à l'issue de la réaction présente habituellement une taille moyenne d'au plus $5\mu m$. Cependant, si cela n'est pas le cas ou si on souhaite obtenir une granulométrie plus fine, le produit peut être désaggloméré. Une désagglomération dans des conditions douces est suffisante pour obtenir une taille moyenne qui peut être inférieure à la taille de départ.

- 30 Le produit selon le second mode de réalisation de l'invention va maintenant être décrit. Ce produit est un fluorosulfure mixte de terres rares de formule $(Ln, Ln')SF$ dans laquelle Ln et Ln' désignent deux terres rares différentes. Ces terres rares peuvent être plus particulièrement une combinaison du cérium, du gadolinium, du samarium et du praséodyme. Les deux terres rares peuvent être dans des proportions respectives quelconques. Selon un mode de réalisation particulier, le fluorosulfure répond à la formule $(Ln_{0,66}, Ln'_{0,33})SF$.

- 35 La structure de ce produit varie en fonction de Ln et Ln' notamment. Elle est soit quadratique $P4/nmm$, soit hexagonale $P6_322$.

Le produit est caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une solution solide, c'est à dire une solution solide des deux terres rares dans une maille cristalline $LnSF$. Cette caractéristique peut être mise en évidence par l'analyse RX. On remarque

aussi que le volume de la maille unité V du fluorosulfure correspond pratiquement à la moyenne des volumes de la maille unité de chacun des fluorosulfures LnSF et Ln'SF dans le cas où les deux fluorosulfures sont de même structure cristalline quadratique ou hexagonale.

5 Le fluorosulfure de ce second mode peut être préparé par deux voies différentes.

Selon une première méthode, on fait réagir un sulfure d'une terre rare Ln_2S_3 avec un fluorure de l'autre terre rare Ln'F_3 . La réaction se fait habituellement à une température comprise entre 800°C et 1200°C , de préférence entre 900°C et 1000°C . On procède de préférence sous vide. La durée de la réaction correspond au temps
10 nécessaire pour l'obtention du fluorosulfure désiré. Cette méthode conduit au fluorosulfure de formule $(\text{Ln}_{0,66}, \text{Ln'}_{0,33})\text{SF}$.

Une seconde méthode possible pour la préparation d'un fluorosulfure selon le second mode de réalisation consiste à faire réagir un oxyfluorure mixte de terres rares de formule $(\text{Ln}, \text{Ln'})\text{OF}$ avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de
15 carbone. Les conditions dans lesquelles on effectue cette réaction sont les mêmes que celles décrites plus haut pour la préparation du fluorosulfure selon le premier mode de réalisation.

L'invention concerne aussi un fluorosulfure selon un troisième mode de réalisation. Dans ce cas, et selon une première variante, il s'agit d'un fluorosulfure d'un
20 terre rare choisie dans le groupe comprenant l'yttrium et les terres rares comprises entre le lanthane et l'erbium inclus. Le produit est caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément alcalin et en ce qu'il présente une structure de type LnSF , quadratique, groupe d'espace P4/nmm . Selon une seconde variante, il s'agit d'un fluorosulfure d'une terre rare choisie dans le groupe des terres rares comprises entre l'holmium et le
25 lutécium inclus en incluant aussi l'yttrium. Dans ce cas, la structure du produit est de type hexagonal groupe d'espace P6_322 .

L'élément alcalin peut être choisi notamment parmi le lithium, le sodium ou le potassium. Bien entendu, le fluorosulfure de l'invention peut comprendre plusieurs éléments alcalins et tout ce qui est donc décrit en référence à un alcalin s'applique aussi
30 au cas où plusieurs alcalins sont présents.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, cet élément alcalin est inclus au moins en partie dans le réseau cristallin du fluorosulfure. Selon une variante de ce mode de réalisation, l'élément alcalin est inclus essentiellement ou totalement dans le réseau cristallin.

35 Le procédé de préparation du fluorosulfure selon ce troisième mode consiste à faire réagir un sulfure de terre rare de formule Ln_2S_3 comprenant au moins un alcalin avec un fluorure de la même terre rare. Le sulfure de terre rare de départ peut être un sulfure du type de ceux décrits dans les demandes de brevets EP-A-545746, EP-A-

680930 et WO 99/07639 dont l'enseignement est incorporé ici. On peut utiliser plus particulièrement les sulfures décrits dans EP-A-680930 et qui sont obtenus par un procédé mettant en œuvre un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre rare avec du sulfure d'hydrogène ou du sulfure de carbone ou un mélange des deux. WO 99/07639 décrit un sesquisulfure de samarium de pureté élevée qui peut constituer aussi un produit de départ intéressant.

On notera ici que dans le cas de ce troisième mode de réalisation, de même que pour le second mode qui a été décrit précédemment, l'obtention d'une structure hexagonale ou quadratique dépend du type de refroidissement que l'on fait subir au produit après la réaction. Ainsi, si le refroidissement est lent, on obtient la structure hexagonale ($P6_322$), alors que si le refroidissement est rapide (trempe), on obtient la structure quadratique ($P4/nmm$).

La réaction du sulfure de terre rare avec le fluorure se fait habituellement à une température comprise entre 800°C et 1200°C , de préférence entre 900°C et 1000°C . On procède de préférence sous vide. La durée de la réaction correspond au temps nécessaire pour l'obtention du fluorosulfure désiré.

L'invention comprend aussi un quatrième mode de réalisation. Dans ce cas, le fluorosulfure de terre rare répond à la formule $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ dans laquelle Ln désigne au moins une terre rare et A au moins un alcalino-terreux. L'alcalino-terreux peut être plus particulièrement le calcium ou le strontium. La terre rare peut être notamment le cérium ou le samarium.

Ce fluorosulfure présente une structure quadratique $I4/mmm$ en feuillets. Ces feuillets $[\text{Ln}_2\text{AF}_4]^{4+}$ sont constitués par différentes couches d'atomes de terre rare et d'alcalino-terreux, séparées les unes des autres par des couches d'atomes de fluor suivant la séquence :



le cation entre parenthèse indiquant le désordre cationique au sein des différentes couches et les feuillets sont séparés entre eux par des doubles couches d'atomes de soufre $[\text{S}_2]^{4-}$.

La préparation du fluorosulfure selon ce quatrième mode de réalisation peut se faire selon deux méthodes. Dans un premier cas, on fait réagir un sulfure de terre rare avec un fluorure de la même terre rare et un fluorure de l'élément alcalino-terreux. Dans un second cas, on fait réagir la terre rare sous forme métal avec du soufre, un fluorure de la même terre rare et un fluorure de l'élément alcalino-terreux. Dans les deux cas la température de réaction est comprise généralement entre 1000°C et 1300°C , plus particulièrement entre 1150°C et 1200°C . On procède de préférence sous vide.

Enfin, l'invention concerne aussi un oxyfluorosulfure de terre de formule $\text{Ln}_3\text{S}_2\text{F}_3\text{O}$ dans laquelle Ln représente au moins une terre rare trivalente. On peut citer plus

particulièrement le cérium comme terre rare trivalente. Ces produits présentent une structure lamellaire qui dérive du réseau de la phase $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ décrite ci-dessus.

- 5 Les oxyfluorures de l'invention peuvent être préparés par réaction de l'oxyde de terre rare, du sulfure de la même terre rare Ln_2S_3 et du fluorure de terre rare. La réaction se fait habituellement à une température comprise entre 800°C et 1200°C. On procède de préférence sous vide. La durée de la réaction correspond au temps nécessaire pour l'obtention du produit désiré.

- 10 Un oxyfluorosulfure de composition plus particulière $\text{Ln}_{2,33}\text{Ln}'_{0,66}\text{S}_2\text{F}_3\text{O}$, où Ln et Ln' désignent deux terres rares différentes, peut être obtenu par réaction du fluorure $\text{LnF}_3(1)$ de terre rare, de sulfure $\text{Ln}_2\text{S}_3(2/3)$ de la même terre rare et d'un oxyde $\text{Ln}'_2\text{O}_3(1/3)$ de l'autre terre rare pris dans les proportions stœchiométriques mentionnées entre parenthèses.

- 15 Les fluorosulfures et les oxyfluorosulfures de l'invention peuvent être utilisés comme pigment colorant. Ainsi, et plus précisément encore, ils peuvent être utilisés dans la coloration de matières plastiques qui peuvent être du type thermoplastiques ou thermodurcissables.

- 20 Comme résines thermoplastiques susceptibles d'être colorées selon l'invention, on peut citer, à titre purement illustratif, le chlorure de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le polystyrène, les copolymères styrène-butadiène, styrène-acrylonitrile, acrylonitrile-butadiène-styrène (A.B.S.), les polymères acryliques notamment le polyméthacrylate de méthyle, les polyoléfines telles que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène, le polyméthylpentène, les dérivés cellulosiques tels que par exemple l'acétate de cellulose, l'acéto-butyrate de cellulose, l'éthylcellulose, les polyamides dont le polyamide 6-6.

- 25 Concernant les résines thermodurcissables pour lesquelles les fluorosulfures ou les oxyfluorosulfures selon l'invention conviennent également, on peut citer, par exemple, les phénoplastes, les aminoplastes notamment les copolymères urée-formol, mélamine-formol, les résines époxy et les polyesters thermodurcissables.

- 30 On peut également mettre en oeuvre les fluorosulfures ou les oxyfluorosulfures de l'invention dans des polymères spéciaux tels que des polymères fluorés en particulier le polytétrafluoréthylène (P.T.F.E.), les polycarbonates, les élastomères silicones, les polyimides.

- 35 Dans cette application spécifique pour la coloration des plastiques, on peut mettre en oeuvre les fluorosulfures ou oxyfluorosulfures de l'invention directement sous forme de poudres. On peut également, de préférence, les mettre en oeuvre sous une forme pré-dispersée, par exemple en prémélange avec une partie de la résine, sous forme d'un concentré pâte ou d'un liquide ce qui permet de les introduire à n'importe quel stade de la fabrication de la résine.

Ainsi, les fluorosulfures ou oxyfluorosulfures selon l'invention peuvent être incorporés dans des matières plastiques telles que celles mentionnées ci-avant dans une proportion pondérale allant généralement soit de 0,01 à 5% (ramenée au produit final) soit de 40 à 70% dans le cas d'un concentré.

- 5 Les fluorosulfures ou les oxyfluorosulfures de l'invention peuvent être également utilisés dans le domaine des peintures et lasures et plus particulièrement dans les résines suivantes : ~~résines alkydes dont la plus courante est dénommée~~ glycérophthalique; les résines modifiées à l'huile longue ou courte; les résines acryliques dérivées des esters de l'acide acrylique (méthylique ou éthylique) et méthacrylique
10 éventuellement copolymérisés avec l'acrylate d'éthyle, d'éthyl-2 hexyle ou de butyle; les résines vinyliques comme par exemple l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le butyralpolyvinylique, le formaldéhydepolyvinylique, et les copolymères chlorure de vinyle et acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène; les résines aminoplastes ou phénoliques le plus souvent modifiées; les résines polyesters; les résines polyuréthanes; les résines
15 époxy; les résines silicones.

Généralement, les fluorosulfures ou oxyfluorosulfures sont mis en œuvre à raison de 5 à 30% en poids de la peinture, et de 0,1 à 5% en poids du lasure.

- Enfin, les fluorosulfures ou les oxyfluorosulfures selon l'invention sont également susceptibles de convenir pour des applications dans l'industrie du caoutchouc, notamment dans les revêtements pour sols, dans l'industrie du papier et des encres
20 d'imprimerie, dans le domaine de la cosmétique, ainsi que nombreuses autres utilisations comme par exemple, et non limitativement, les teintures, le finissage des cuirs et les revêtements stratifiés pour cuisines et autres plans de travail, les céramiques, les glaçures.

- 25 L'invention concerne aussi les compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures et revêtements stratifiés, caractérisées en ce qu'elles comprennent un fluorosulfure ou un oxyfluorosulfure du type décrit ci-dessus.

- Enfin, les oxyfluorosulfures de l'invention peuvent être utilisés aussi comme supports isolants pour dispositifs de micro-électronique ainsi que comme agents
30 lubrifiants.

Des exemples vont maintenant être donnés.

On donne ci-dessous la procédure suivie pour mesurer la granulométrie des produits. On utilise un appareil Laser COULTER LS 230 dans la configuration suivante :

- 35 Module standard
Vitesse d'agitation : 64
Modèle optique Ce_2S_3 :
750 nm 2,724 0

450 nm	3,011	0,099
600 nm	2,879	0,013
900 nm	2,7	0

La procédure est la suivante :

- 5 - Préparer une solution d'hexamétaphosphate de sodium à 1g/l.
- Dans 50 ml de la solution précédente, ajouter 60 mg de poudre.
- Mettre la suspension sous ultrasons (sonde 12 mm immergée de 3 cm) pendant
- 15 3 minutes (puissance = graduation 7 du potentiomètre).
- Verser la totalité de la suspension désagglomérée dans la cuve de mesure.
- 10 - Laisser homogénéiser pendant 1 minute.
- Lancer l'analyse.

Pour les propriétés colorimétriques, les spectres de réflexion diffuse ont été enregistrés sur un spectrophotomètre 900 de la société Perkin-Elmer équipé d'un accessoire biconique. Les valeurs L, a et b ont été calculées à partir des spectres de réflexion diffuse selon les relations mathématiques connues. R400 et R700 désignent les absorptions à 400 et 700nm.

La nature de l'illuminant est le D65 et les conditions d'observations correspondent à une vision sous un angle d'ouverture de 10°. Dans les mesures données, la composante spéculaire est exclue.

20

Exemple 1

Cet exemple concerne la préparation d'un fluorosulfure selon le premier mode de réalisation de l'invention.

On utilise un oxyfluorure de gadolinium GdOF qui a été obtenu par chamottage à partir d'un mélange d'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3) et d'un fluorure de gadolinium GdF_3 . Ce mélange est chauffé sous argon sans balayage jusqu'à 800°C (1°C/mn) et maintenu 48 heures à cette température. Le produit ainsi obtenu subit ensuite un broyage humide dans un broyeur à billes de zircone de 5mm et il présente à l'issue de ce broyage une granulométrie de 2µm. On chauffe ensuite ce produit jusqu'à 800°C avec une vitesse de montée en température de 5°C/mn sous un balayage d'un mélange gazeux de 2l/h. Ce mélange est constitué de 74,5% d'argon, de 12,75% de sulfure de carbone et de 12,75% de sulfure d'hydrogène. Le produit est laissé à 800°C pendant 1 heure puis ramené à température ambiante sous atmosphère d'azote.

Le produit obtenu présente une taille moyenne de 2µm.

35

Exemples 2 à 6

Ces exemples concernent la préparation de fluorosulfures mixtes selon le second mode de réalisation de l'invention.

On mélange dans les quantités stœchiométrique un sulfure de lanthane Ln_2S_3 et un fluorure $\text{Ln}'\text{F}_3$ dans un creuset en carbone vitreux fermé par un capuchon en graphite. Le creuset est introduit dans le tube de quartz qui est ensuite scellé sous vide. On porte ensuite le creuset à une température qui est comprise entre 900°C et 1000°C pendant 24 heures.

On donne ci-dessous dans le tableau 1 les formules, les paramètres de maille et les groupes d'espace des produits obtenus et dans le tableau 1 bis les volumes et les volumes pondérés des mailles unités qui confirment la formation d'une solution solide.

10

Tableau 1

Exemple	Formule	Paramètres de maille (Å)	Groupe d'espace
2	$\text{Ce}_{0,66}\text{Pr}_{0,33}\text{SF}$	$a=3,9796(2); c=6,9363(5)$	P4/nmm
3	$\text{Gd}_{0,66}\text{Sm}_{0,33}\text{SF}$	$a=3,4849(1); c=6,864(2)$	P4/nmm
4	$\text{Ce}_{0,66}\text{Sm}_{0,33}\text{SF}$	$a=3,9473(3); c=6,9169(6)$	P4/nmm
5	$\text{Ce}_{0,66}\text{Gd}_{0,33}\text{SF}$	$a=3,938(1); c=6,914(1)$	P4/nmm
6	$\text{Sm}_{0,66}\text{Gd}_{0,33}\text{SF}$	$a=3,859(1); c=6,870(1)$	P4/nmm

Tableau 1 bis

Exemple	Formule	Volume (Å ³)	Volume pondéré calculé à partir de LnSF (Å ³)
2	$\text{Ce}_{0,66}\text{Pr}_{0,33}\text{SF}$	109,85	109,88
3	$\text{Gd}_{0,66}\text{Sm}_{0,33}\text{SF}$	101,69	101,37
4	$\text{Ce}_{0,66}\text{Sm}_{0,33}\text{SF}$	107,77	108,10
5	$\text{Ce}_{0,66}\text{Gd}_{0,33}\text{SF}$	107,22	107,22
6	$\text{Sm}_{0,66}\text{Gd}_{0,33}\text{SF}$	102,31	102,23

15

On donne dans le tableau 1 ter ci-dessous, les propriétés colorimétriques des produits.

Tableau 1 ter

Exemple	Formule	L	a	b	Couleur	R400 (%)	R700(%)
2	$Ce_{0,66}Pr_{0,33}SF$	41,9	30,9	23,4	Rouge	5,2	43,3
4	$Ce_{0,66}Sm_{0,33}SF$	38,8	44,0	28,3	Rouge	2,9	55,9
5	$Ce_{0,66}Gd_{0,33}SF$	37,0	41,2	28,0	Rouge	3,1	50,0
6	$Sm_{0,66}Gd_{0,33}SF$	78,0	-8,3	73,8	Jaune	3,2	63,2

Exemples 7 à 13

- 5 Ces exemples concernent la préparation de fluorosulfures mixtes selon le quatrième mode de réalisation de l'invention. Ces produits ont été obtenus par réaction des quantités stœchiométriques d'un sulfure de terre rare avec un fluorure de la même terre rare et un fluorure de l'élément alcalino-terreux dans un tube en quartz scellé sous vide à 1200°C pendant 24 heures.

- 10 On donne dans le tableau 2 ci-dessous les formules, les paramètres de maille et les groupes d'espace des produits obtenus.

Tableau 2

Exemple	Formule	Paramètres de maille (Å)	Groupe d'espace
7	$Ce_2SrF_4S_2$	$a=4,0782(2); c=19,637(1)$	I4/mmm
8	$Nd_2SrF_4S_2$	$a=4,025(5); c=19,440(5)$	I4/mmm
9	$Sm_2SrF_4S_2$	$a=4,005(1); c=19,393(1)$	I4/mmm
10	$Ce_2CaF_4S_2$	$a=3,967(1); c=19,399(4)$	I4/mmm
11	$Nd_2CaF_4S_2$	$a=3,942(2); c=19,321(5)$	I4/mmm
12	$Sm_2CaF_4S_2$	$a=3,91594(5); c=19,2530(5)$	I4/mmm
13	$Pr_2CaF_4S_2$	$a=3,955(2); c=19,360(5)$	I4/mmm

15

- On donne dans le tableau 2 bis ci-dessous, les propriétés colorimétriques des produits.

Tableau 2 bis

Exemple	Formule	L	a	b	R400 (%)	R700(%)
7	$Ce_2SrF_4S_2$	49,9	25,9	35,5	4,0	32,4
10	$Ce_2CaF_4S_2$	25,5	8,9	19,5		
13	$Pr_2CaF_4S_2$	49,9	-5,8	23,0	4,3	22,3

20

Exemple 14

Cet exemple a pour but d'illustrer la résistance chimique à différents acides de certains produits de l'invention et de l'art antérieur.

- 5 On utilise des solutions d'acide chlorhydrique (1,2M), d'acide nitrique (1,1M) et d'acide sulfurique (1,8M). A titre de comparaison, on utilise deux sulfures de terre rare de type Th_3P_4 de formule $\text{Ce}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{S}_4$ et Ce_2SrS_4 . Le produit selon l'invention est celui de l'exemple 4. Les résultats sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous.

10

Tableau 3

Acide	Produit	Comportement
acide chlorhydrique (1,2M)	$\text{Ce}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{S}_4$ et Ce_2SrS_4	Réaction et perte de couleur instantanées
	$\text{Ce}_{0,66}\text{Sm}_{0,33}\text{SF}$	Dégradation après 1 heure (perte de couleur)
acide nitrique (1,1M)	$\text{Ce}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{S}_4$ et Ce_2SrS_4	Réaction et perte de couleur instantanées
	$\text{Ce}_{0,66}\text{Sm}_{0,33}\text{SF}$	Dégradation après 40mn (perte de couleur)
acide sulfurique (1,8M)	$\text{Ce}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{S}_4$ et Ce_2SrS_4	Réaction et perte de couleur instantanées
	$\text{Ce}_{0,66}\text{Sm}_{0,33}\text{SF}$	Dégradation après 30mn (perte de couleur)

Exemple 15

- 15 Cet exemple concerne la préparation d'un produit selon le troisième mode de réalisation de l'invention.

On part d'un sulfure $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$ dopé au sodium du type de celui décrit dans l'exemple 2 de la demande de brevet WO 99/07639 mais pour lequel le rapport Na/Sm est de 0,2.

- 20 On fait réagir ce sulfure avec un fluorure de samarium dans un tube à quartz scellé sous vide à 1000°C pendant 24 heures. On obtient un produit de formule SmSF dopé au sodium présentant les caractéristiques colorimétriques suivantes :

$$L = 75; a = -2; b = 58.$$

Exemples 16 à 20

On procède comme dans l'exemple 1 mais à partir d'oxydes et de fluorures de différentes terres rares. Les produits obtenus présentent une taille moyenne de 2 μ m.

- 5 On donne dans le tableau 4 ci-dessous les propriétés colorimétriques des produits obtenus.

Tableau 4

Exemple	Formule	L	a	b	Couleur	R400 (%)	R700(%)
16	LaSF	32,7	-2,6	14,4	Jaune pâle	5,2	28,4
17	CeSF	39,8	43,4	33,4	Rouge	3,2	50,3
18	PrSF	55,2	-8,2	39,9	Jaune	3,5	29,3
19	NdSF	51,1	-8,5	32,5	Jaune	2,8	25,3
20	SmSF	79,2	-4,1	73,7	Jaune vif	5,1	68,4

10

Exemple 21

Cet exemple concerne la préparation d'un oxyfluorosulfure de formule $Ce_3S_2F_3O$.

- 15 On mélange les quantités stœchiométriques nécessaires du fluorure CeF_3 , du sulfure Ce_2S_3 et de l'oxyde CeO_2 . On fait réagir ce mélange dans un tube à quartz scellé sous vide à 1200°C pendant 48 heures. On obtient un produit présentant les caractéristiques colorimétriques suivantes :

L = 35; a = 40,2; b = 31,3.

REVENDECATIONS

- 1- Fluorosulfure de terre rare de formule LnSF dans laquelle Ln désigne une terre rare, caractérisé en ce qu'il présente une taille moyenne de particule d'au plus $5\mu\text{m}$.
- 2- ~~Procédé de préparation d'un fluorosulfure selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir un oxyfluorure de terre rare de formule LnOF avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.~~
- 3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction à une température comprise entre 500°C et 1200°C , de préférence entre 900°C et 1000°C .
- 4- Fluorosulfure mixte de terres rares de formule $(\text{Ln}, \text{Ln}')\text{SF}$ dans laquelle Ln et Ln' désignent deux terres rares, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une solution solide.
- 5- Fluorosulfure selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $(\text{Ln}_{0,66}, \text{Ln}'_{0,33})\text{SF}$.
- 6- Fluorosulfure selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que Ln et Ln' sont choisies parmi le cérium, le samarium, le praséodyme et le gadolinium.
- 7- Procédé de préparation d'un fluorosulfure selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on fait réagir un sulfure d'une terre rare Ln_2S_3 avec un fluorure de l'autre terre rare $\text{Ln}'\text{F}_3$.
- 8- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction à une température comprise entre 800°C et 1200°C , de préférence entre 900°C et 1000°C .
- 9- Procédé de préparation d'un fluorosulfure selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce qu'on fait réagir un oxyfluorure mixte de terres rares de formule $(\text{LnLn}')\text{OF}$ avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.
- 10- Fluorosulfure de terre rare, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément alcalin et en ce qu'il présente une structure de type LnSF , quadratique, groupe d'espace P4/nmm , Ln désignant une terre rare choisie dans le groupe comprenant l'yttrium et les terres rares comprises entre le lanthane et l'erbium inclus.

- 11- Fluorosulfure de terre rare, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément alcalin et en ce qu'il présente une structure hexagonale groupe d'espace $P6_322$, la terre rare appartenant au groupe des terres rares comprises entre l'holmium et le lutécium inclus en incluant aussi l'yttrium.

12- Procédé de préparation d'un fluorosulfure selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce qu'on fait réagir un sulfure de terre rare de formule Ln_2S_3 comprenant au moins un alcalin avec un fluorure de la même terre rare.

10

13- Fluorosulfure de terre rare de formule $Ln_2AF_4S_2$ dans laquelle Ln désigne au moins une terre rare et A au moins un alcalino-terreux.

14- Fluorosulfure selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'alcalino-terreux est le calcium ou le strontium.

15

15- Fluorosulfure selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que la terre rare est le cérium ou le samarium.

16- Procédé de préparation d'un fluorosulfure de terre rare selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce qu'on fait réagir un sulfure de terre rare avec un fluorure de la même terre rare et un fluorure de l'élément alcalino-terreux.

20

17- Procédé de préparation d'un fluorosulfure de terre rare selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce qu'on fait réagir la terre rare sous forme métal avec du soufre, un fluorure de la même terre rare et un fluorure de l'élément alcalino-terreux.

25

18- Oxyfluorosulfure de terre rare, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $Ln_3S_2F_3O$ dans laquelle Ln représente au moins une terre rare trivalente.

30

19- Procédé de préparation d'un oxyfluorosulfure selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'on fait réagir un oxyde de la terre rare, un sulfure de la même terre rare Ln_2S_3 et un fluorure de ce terre rare.

35

20- Utilisation d'un fluorosulfure ou d'un oxyfluorosulfure selon l'une des revendications 1, 4 à 6, 10 à 11, 13 à 15 et 18 comme pigment colorant.

21- Utilisation d'un fluorosulfure ou d'un oxyfluorosulfure selon l'une des revendications 1, 4 à 6, 10 à 11, 13 à 15 et 18 comme pigment colorant dans des matières plastiques, des peintures, des lasures, des caoutchoucs, des céramiques, des glaçures, des papiers, des encres, des produits cosmétiques, des teintures, dans le finissage des cuirs et dans les revêtements stratifiés.

22- ~~Compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures et revêtements stratifiés, caractérisées en ce qu'elles comprennent un~~

10 fluorosulfure ou un oxyfluorosulfure selon l'une des revendications 1, 4 à 6, 10 à 11, 13 à 15 et 18.

aussi que le volume de la maille unité V du fluorosulfure correspond pratiquement à la moyenne des volumes de la maille unité de chacun des fluorosulfures LnSF et Ln'SF dans le cas où les deux fluorosulfures sont de même structure cristalline quadratique ou hexagonale.

5 Le fluorosulfure de ce second mode peut être préparé par deux voies différentes.

Selon une première méthode, on fait réagir un sulfure d'une terre rare Ln_2S_3 avec un fluorure de l'autre terre rare Ln'F_3 . La réaction se fait habituellement à une température comprise entre 800°C et 1200°C , de préférence entre 900°C et 1000°C . On procède de préférence sous vide. La durée de la réaction correspond au temps
10 nécessaire pour l'obtention du fluorosulfure désiré. Cette méthode conduit au fluorosulfure de formule $(\text{Ln}_{0,66}, \text{Ln'}_{0,33})\text{SF}$.

Une seconde méthode possible pour la préparation d'un fluorosulfure selon le second mode de réalisation consiste à faire réagir un oxyfluorure mixte de terres rares de formule $(\text{Ln}, \text{Ln'})\text{OF}$ avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone. Les conditions dans lesquelles on effectue cette réaction sont les mêmes que
15 celles décrites plus haut pour la préparation du fluorosulfure selon le premier mode de réalisation.

L'invention concerne aussi un fluorosulfure selon un troisième mode de réalisation. Dans ce cas, et selon une première variante, il s'agit d'un fluorosulfure d'une terre rare choisie dans le groupe comprenant l'yttrium et les terres rares comprises entre le lanthane et l'erbium inclus. Le produit est caractérisé en ce qu'il comprend au moins
20 un élément alcalin et en ce qu'il présente une structure de type LnSF , quadratique, groupe d'espace P4/nmm . Selon une seconde variante, il s'agit d'un fluorosulfure d'une terre rare choisie dans le groupe des terres rares comprises entre l'holmium et le lutécium inclus en incluant aussi l'yttrium. Dans ce cas, la structure du produit est de
25 type hexagonal groupe d'espace P6_322 .

L'élément alcalin peut être choisi notamment parmi le lithium, le sodium ou le potassium. Bien entendu, le fluorosulfure de l'invention peut comprendre plusieurs éléments alcalins et tout ce qui est donc décrit en référence à un alcalin s'applique aussi
30 au cas où plusieurs alcalins sont présents.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, cet élément alcalin est inclus au moins en partie dans le réseau cristallin du fluorosulfure. Selon une variante de ce mode de réalisation, l'élément alcalin est inclus essentiellement ou totalement dans le réseau cristallin.

35 Le procédé de préparation du fluorosulfure selon ce troisième mode consiste à faire réagir un sulfure de terre rare de formule Ln_2S_3 comprenant au moins un alcalin avec un fluorure de la même terre rare. Le sulfure de terre rare de départ peut être un sulfure du type de ceux mentionnés dans les demandes de brevets EP-A-545746,

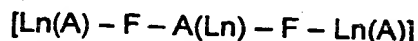
EP-A-680930 et WO 99/07639 à la description desquels on pourra se rapporter à ce sujet. On peut utiliser plus particulièrement les sulfures décrits dans EP-A-680930 et qui sont obtenus par un procédé mettant en œuvre un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre rare avec du sulfure d'hydrogène ou du sulfure de carbone ou un mélange des deux. WO 99/07639 décrit un sesquisulfure de samarium de pureté élevée qui peut constituer aussi un produit de départ intéressant.

On notera ici que dans le cas de ce troisième mode de réalisation, de même que pour le second mode qui a été décrit précédemment, l'obtention d'une structure hexagonale ou quadratique dépend du type de refroidissement que l'on fait subir au produit après la réaction. Ainsi, si le refroidissement est lent, on obtient la structure hexagonale ($P6_322$), alors que si le refroidissement est rapide (trempe), on obtient la structure quadratique ($P4/nmm$).

La réaction du sulfure de terre rare avec le fluorure se fait habituellement à une température comprise entre 800°C et 1200°C , de préférence entre 900°C et 1000°C . On procède de préférence sous vide. La durée de la réaction correspond au temps nécessaire pour l'obtention du fluorosulfure désiré.

L'invention comprend aussi un quatrième mode de réalisation. Dans ce cas, le fluorosulfure de terre rare répond à la formule $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ dans laquelle Ln désigne au moins une terre rare et A au moins un alcalino-terreux. L'alcalino-terreux peut être plus particulièrement le calcium ou le strontium. La terre rare peut être notamment le cérium ou le samarium.

Ce fluorosulfure présente une structure quadratique $I4/mmm$ en feuillets. Ces feuillets $[\text{Ln}_2\text{AF}_4]^{4+}$ sont constitués par différentes couches d'atomes de terre rare et d'alcalino-terreux, séparées les unes des autres par des couches d'atomes de fluor suivant la séquence :



le cation entre parenthèse indiquant le désordre cationique au sein des différentes couches et les feuillets sont séparés entre eux par des doubles couches d'atomes de soufre $[\text{S}_2]^{4-}$.

La préparation du fluorosulfure selon ce quatrième mode de réalisation peut se faire selon deux méthodes. Dans un premier cas, on fait réagir un sulfure de terre rare avec un fluorure de la même terre rare et un fluorure de l'élément alcalino-terreux. Dans un second cas, on fait réagir la terre rare sous forme métal avec du soufre, un fluorure de la même terre rare et un fluorure de l'élément alcalino-terreux. Dans les deux cas la température de réaction est comprise généralement entre 1000°C et 1300°C , plus particulièrement entre 1150°C et 1200°C . On procède de préférence sous vide.

Enfin, l'invention concerne aussi un oxyfluorosulfure de terre de formule $\text{Ln}_3\text{S}_2\text{F}_3\text{O}$ dans laquelle Ln représente au moins une terre rare trivalente. On peut citer plus

REVENDICATIONS

1- Procédé de préparation d'un fluorosulfure de terre rare de formule LnSF dans laquelle Ln désigne une terre rare, caractérisé en ce qu'on fait réagir un oxyfluorure de terre rare de formule LnOF avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction à une température comprise entre 500°C et 1200°C , de préférence entre 900°C et 1000°C .

3- Fluorosulfure mixte de terres rares de formule $(\text{Ln}, \text{Ln}')\text{SF}$ dans laquelle Ln et Ln' désignent deux terres rares, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une solution solide.

4- Fluorosulfure selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $(\text{Ln}_{0,66}, \text{Ln}'_{0,33})\text{SF}$.

5- Fluorosulfure selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que Ln et Ln' sont choisies parmi le cérium, le samarium, le praséodyme et le gadolinium.

6- Procédé de préparation d'un fluorosulfure selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce qu'on fait réagir un sulfure d'une terre rare Ln_2S_3 avec un fluorure de l'autre terre rare $\text{Ln}'\text{F}_3$.

7- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction à une température comprise entre 800°C et 1200°C , de préférence entre 900°C et 1000°C .

8- Procédé de préparation d'un fluorosulfure selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé en ce qu'on fait réagir un oxyfluorure mixte de terres rares de formule $(\text{Ln}, \text{Ln}')\text{OF}$ avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.

9- Fluorosulfure de terre rare, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément alcalin et en ce qu'il présente une structure de type LnSF , quadratique, groupe d'espace P4/nmm , Ln désignant une terre rare choisie dans le groupe comprenant l'yttrium et les terres rares comprises entre le lanthane et l'erbium inclus.

- 10- Fluorosulfure de terre rare, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément alcalin et en ce qu'il présente une structure hexagonale groupe d'espace P6₃22, la terre rare appartenant au groupe des terres rares comprises entre l'holmium et le lutécium inclus en incluant aussi l'yttrium.
-
- 11- Procédé de préparation d'un fluorosulfure selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'on fait réagir un sulfure de terre rare de formule Ln_2S_3 comprenant au moins un alcalin avec un fluorure de la même terre rare.
- 12- Fluorosulfure de terre rare de formule $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ dans laquelle Ln désigne au moins une terre rare et A au moins un alcalino-terreux.
- 13- Fluorosulfure selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'alcalino-terreux est le calcium ou le strontium.
- 14- Fluorosulfure selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que la terre rare est le cérium ou le samarium.
- 15- Procédé de préparation d'un fluorosulfure de terre rare selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce qu'on fait réagir un sulfure de terre rare avec un fluorure de la même terre rare et un fluorure de l'élément alcalino-terreux.
- 16- Procédé de préparation d'un fluorosulfure de terre rare selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce qu'on fait réagir la terre rare sous forme métal avec du soufre, un fluorure de la même terre rare et un fluorure de l'élément alcalino-terreux.
- 17- Oxyfluorosulfure de terre rare, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $\text{Ln}_3\text{S}_2\text{F}_3\text{O}$ dans laquelle Ln représente au moins une terre rare trivalente.
- 18- Procédé de préparation d'un oxyfluorosulfure selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'on fait réagir un oxyde de la terre rare, un sulfure de la même terre rare Ln_2S_3 et un fluorure de ce terre rare.
- 19- Utilisation d'un fluorosulfure ou d'un oxyfluorosulfure selon l'une des revendications 3 à 5, 9 à 10, 12 à 14 et 17 comme pigment colorant.

20- Utilisation d'un fluorosulfure ou d'un oxyfluorosulfure selon l'une des revendications 3 à 5, 9 à 10, 12 à 14 et 17 comme pigment colorant dans des matières plastiques, des peintures, des lasures, des caoutchoucs, des céramiques, des glaçures, des papiers, des encres, des produits cosmétiques, des teintures, dans le finissage des cuirs et dans les revêtements stratifiés.

21- Compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures et revêtements stratifiés, caractérisées en ce qu'elles comprennent un fluorosulfure ou un oxyfluorosulfure selon l'une des revendications 3 à 5, 9 à 10, 12 à 14 et 17

